

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261353

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C03B 20/00  
C01B 33/18

(21)Application number : 2000-076101

(71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.2000

(72)Inventor : MIYAO ATSURO

MAEDA ISAO

KONDO HIROYUKI

KIMURA TOSHIKI

(54) SYNTHETIC SILICA GLASS POWDER FOR QUARTZ GLASS CRUCIBLE, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, AND METHOD OF MANUFACTURING QUARTZ GLASS CRUCIBLE USING SYNTHETIC SILICA GLASS POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a synthetic quartz glass crucible capable of suppressing foam generation in the inner layer of the quartz glass crucible during heating at a high temperature while keeping the high purity, and improving the crystallization rate (DF rate) of silicon single crystal. SOLUTION: Synthetic silica glass powder, which is most suitable for producing a quartz glass crucible for drawing up silicon single crystal, is manufactured by heating amorphous silica powder, which has been produced by sol-gel process, in hydrogen atmosphere up to 800-1,300°C. Further, the resultant synthetic silica glass powder is molded into a quartz glass crucible by arc-fusion process, and thus obtained quartz glass crucible has a high DF rate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] Synthetic silica glass powder for quartz-glass crucibles characterized by not accepting the absorption band of wave number 2360cm-1 and 2330cm-1 in the permeability spectrum which is the amorphous silica powder manufactured with the sol gel process, and was measured with the fourier transformation infrared spectrophotometer.

[Claim 2] Synthetic silica glass powder for quartz-glass crucibles according to claim 1 characterized by for mean particle diameter being 150-350 micrometers, and a maximum grain size being 500 micrometers or less.

[Claim 3] The manufacture approach of the synthetic silica glass powder for quartz-glass crucibles characterized by heat-treating the amorphous silica powder manufactured with the sol gel process in the ambient atmosphere which contains hydrogen gas more than 10 volume % under 800 thru/or the temperature of 1300 degrees C.

[Claim 4] The manufacture approach of the synthetic silica glass powder for quartz-glass crucibles according to claim 3 characterized by setting the heat treatment temperature and this processing time for obtaining the above-mentioned synthetic silica glass powder as the range in which the above-mentioned synthetic silica glass powder is not crystallized.

[Claim 5] The manufacture approach of the quartz-glass crucible characterized by carrying out arc melting, throwing into container-like mold the synthetic silica glass powder which contains substantially the synthetic silica glass powder heat-treated and manufactured under the temperature of 800 degrees C thru/or 1300 degrees C in the amorphous silica powder manufactured with the sol gel process in the ambient atmosphere which contains hydrogen gas more than 10 volume % as a principal component, fabricating it in a crucible configuration, and rotating this mold.

[Claim 6] The manufacture approach of the quartz-glass crucible characterized by to carry out arc melting, rotating this mold after throwing crystalline substance silica powder into container-like mold, fabricating in a crucible configuration, throwing in the synthetic silica glass powder manufactured by heat-treating in the ambient atmosphere which contains hydrogen gas more than 10 volume % under the temperature of 800 degrees C thru/or 1300 degrees C in the amorphous silica powder further manufactured by this inside with the sol gel process and fabricating in the crucible configuration of predetermined thickness.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] About the synthetic silica glass powder and its manufacture approach for the quartz-glass crucibles used in the case of a silicon single crystal pull-up, further, about the manufacture approach of a quartz-glass crucible using said synthetic silica glass powder, this invention inhibits gassing at the time of the elevated temperature of a crucible inside, and relates to the manufacture approach of the quartz-glass crucible for a silicon single crystal pull-up which can improve the rate of single-crystal-izing of the silicon single crystal manufactured (rate of DF) especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The silicon single crystal is conventionally manufactured by the approach called the Czochralski method (CZ process). A CZ process is an approach of fusing polish recon in the crucible manufactured with quartz glass, and the seed crystal of a silicon single crystal being immersed in this silicon melt, and pulling up seed crystal gradually, rotating a crucible, and a silicon single crystal growing up seed crystal as a nucleus, and manufacturing a single crystal. In this approach, although it is an important element [ be / the silicon single crystal manufactured / of course / a high grade ], since the manufacture yield of the silicon wafer manufactured by coincidence from this silicon single crystal is directly influenced by the rate of DF, it has been the technical problem that the improvement in the rate of DF is big. Based on these demands in a CZ process, improvement in the property for high-grade-izing and the rate improvement of DF is strongly demanded also to the quartz-glass crucible which is an important member in a CZ process.

[0003] Usually, the quartz-glass crucible is manufactured by the approach called an arc melting method. This approach is an approach of filling up the mold of a crucible with high grade quartz powder, heating and fusing quartz powder to an elevated temperature by arc discharge, and manufacturing a crucible. In this way, while melting of the internal surface of a crucible is carried out comparatively flat and smooth, and the crucible manufactured does not almost have air bubbles, either and serves as a transparent layer, into the part near the skin of a crucible wall, many air bubbles remain comparatively.

[0004] And when such a crucible is used for a silicon single crystal pull-up, in order for a part of crucible internal surface to dissolve in silicon melt into a silicon single crystal pull-up process, when an impurity exists in a crucible internal surface, it is spread in silicon melt and also becomes the cause of contamination of a silicon single crystal, or crystal defect generating. Moreover, air bubbles are generated at the time of heating at high temperature into the part similarly near the internal surface of the quartz-glass crucible which was transparent at the beginning of manufacture, and this grows and explodes during a crystal pulling activity, or a crucible is expanded, and it is thought that it becomes the factor which reduces the rate of DF of a silicon single crystal at the silicon single crystal pull-up process which used this crucible. In such a situation, various kinds of amelioration for improvement in high-grade-izing of a quartz-glass crucible and the rate of DF is performed.

[0005] There is a technique of patent No. 2863554 as the example. This is related with the quartz-glass crucible which formed the inside lining layer of synthetic silicon-dioxide lining inside the quartz-glass crucible outer wall section, and was bilayer-ized. In the crucible which has conventionally the synthetic quartz inside lining layer which is the decomposition product of well-known tetrachlorosilane, in order to prevent foaming crucible in use [ resulting from the decomposition product which remains ], this technique hydrolyzes a silicon alkoxide and uses it as an inside lining layer. According to this approach, it is smooth and precise as an inside lining layer, and the quartz-glass crucible which is equal to elevated-temperature use is obtained. However, it was not what can respond enough to the demand of the latest more advanced rate improvement of DF.

[0006] Moreover, in order to high-grade-ize a quartz-glass crucible, the attempt which uses the particle of synthetic quartz as a crucible raw material is made (refer to JP,4-154613,A). For example, although using the amorphous synthetic quartz which hydrolyzed and manufactured the silicon tetrachloride as a crucible raw material was known, since amorphous synthetic quartz contained the hydroxyl group so much, the crucible manufactured now had the problem that the mechanical strength in the case of contact to silicon melt was inadequate. Then, in order to remove the hydroxyl group in the quartz glass leading to the mechanical-strength fall at the time of an elevated temperature, cristobalite-izing an amorphous composition silica and attaining improvement and high-grade-izing of bulk density is also performed. However, although a phase transition accelerator is used by this approach in case it cristobalite-izes, it is difficult to remove this at a back process, and it causes degradation of a production process (refer to JP,4-154613,A). Moreover, although using the above-mentioned cristobalite powder for the inner layer of said bilayer crucible is also considered Although a high grade inner layer in high bulk density crucible is obtained when this cristobalite powder is used for a inner layer [ when a quartz-glass crucible is used for CZ under reduced pressure ] Among those, generating of the air bubbles in a layer, Or when the fault of reducing the rate of DF by expansion was not canceled and cristobalite powder was used in an experiment of this invention persons, in the manufacture phase of a crucible, the air bubbles of an inner surface were not able to be especially made for there to be nothing substantially.

[0007] Moreover, in order to high-grade-ize a quartz-glass crucible, using the quartz-glass powder manufactured with the sol gel process as a raw material is known (refer to patent No. 2684449). By the way, although high-grade-izing is easy for the quartz-glass powder manufactured with this sol gel process and the crucible moldability by the arc melting method is good, since expansion and deformation arise on a crucible wall surface at the time of the silicon single crystal pull-up under reduced pressure, it has been a problem. Amelioration of the various manufacture approaches for decreasing the air bubbles of the above-mentioned crucible wall surface conventionally is tried. Then, as one of them In case a quartz particle is fused in a mold using a mold with permeability in manufacturing a quartz-glass crucible The approach of decompressing through a permeability mold in the first half of a melting process, forming a transparent-silica-glass layer in an inside side, and forming the quartz-glass layer which has a cellular layer for reduced pressure in an external surface side by a halt thru/or weakening in the second half of a melting process is learned. As for the synthetic quartz glass crucible which used synthetic powder and was manufactured with the above-mentioned manometric method at the inside side, a synthetic layer is formed as a clear layer. According to this approach, although the air bubbles of a crucible inside decreased in number seemingly, when these were used for a pull-up of a silicon single crystal, there was a problem which the air bubbles by heating at high temperature may be generated in the transparent inside composition clear layer, and cannot finish accepting the demand of the latest advanced improvement in the rate of DF before a pull-up.

[0008] Furthermore, in order to decrease the air bubbles at the time of the heating at high temperature of a quartz-glass crucible, the technique made into a hydrogen gas ambient atmosphere at the time of the arc melting in the case of quartz-glass crucible manufacture is known (refer to patent No. 2559604). However, when this technique was used for the lining synthetic quartz glass crucible which has the above-mentioned two-layer structure, the present condition was that the amount of erosions in CZ increases, useful life longevity becomes short, or deformation of a crucible becomes [ the hydroxyl-group concentration of the inner layer of a crucible becomes high, ] large, and a result and sufficient rate of DF are not obtained.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It aims at offering the quartz-glass crucible which gassing of the quartz-glass crucible inner layer at the time of an elevated temperature and expansion were inhibited [ crucible ], and had improvement in the rate of DF achieved, this invention being made in view of the above-mentioned trouble of the conventional technique about a quartz-glass crucible, and maintaining the purity of a quartz-glass crucible.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the technical problem of above-mentioned this invention, this invention person used to be made paying attention to the ability to attain the above-mentioned technical problem by using the synthetic silica glass powder which processed amorphous silica powder with hydrogen gas, as a result of examining many things.

[0011] That is, the 1st this invention is characterized by being the amorphous silica powder manufactured with the sol gel process, being the synthetic silica glass powder for quartz-glass crucibles characterized by not

accepting the absorption band of wave number 2360cm-1 and 2330cm-1 in the permeability spectrum measured with the fourier transformation infrared spectrophotometer, and for especially mean particle diameter being 150-350 micrometers, and a maximum grain size being 500 micrometers or less.

[0012] Moreover, this 2nd invention is especially the manufacture approach of the synthetic silica-glass powder for quartz-glass crucibles characterized by to heat-treat the amorphous-silica powder manufactured with the sol gel process in the ambient atmosphere which contains hydrogen gas more than 10 volume % under 800 thru/or the temperature of 1300 degrees C, and is characterized by to set the heat treatment temperature and this processing time for obtaining the above-mentioned synthetic silica-glass powder as the range in which the above-mentioned synthetic silica-glass powder is not crystallized.

[0013] It is the manufacture approach of the quartz-glass crucible characterized by to carry out arc melting, throwing into container-like mold the synthetic silica-glass powder which contains substantially the synthetic silica-glass powder heat-treated and manufactured in the ambient atmosphere which contains hydrogen gas more than 10 volume % under the temperature of 800 degrees C thru/or 1300 degrees C in the amorphous silica powder with which this 3rd invention was furthermore manufactured with the sol gel process as a principal component, fabricating in a crucible configuration, and rotating this mold.

[0014] Moreover, this 4th invention throws crystalline substance silica powder into container-like mold, and fabricates it in a crucible configuration. After throwing in the synthetic silica glass powder furthermore manufactured by this inside in the amorphous silica powder manufactured with the sol gel process by heat-treating in the ambient atmosphere which contains hydrogen gas more than 10 volume % under the temperature of 800 degrees C thru/or 1300 degrees C and fabricating in the crucible configuration of predetermined thickness, It is the manufacture approach of the quartz-glass crucible characterized by carrying out arc melting, rotating this mold.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Although this invention improves the rate of DF of the crucible manufactured using this hydrogen processing composition silica glass powder by heat-treating by making hydrogen gas flow in the heat treating furnace filled up with the amorphous silica powder manufactured with the sol gel process as described above, it is hereafter explained to a detail about the gestalt of operation of such this invention.

[0016] In this invention, the amorphous silica powder by the sol gel process is used as a synthetic silica glass powder raw material. As the manufacture approach of the amorphous silica powder by composition, although there are a hydrothermal crystallization method, an oxyhydrogen-flame synthesis method, a non-chlorine synthesis method, etc. besides a sol gel process, the sol gel process is most suitable in respect of the ease of manufacture, the purity of a product, economical efficiency, etc. Moreover, in this invention, it is the above-mentioned amorphous silica powder, and is characterized by being the synthetic silica powder for quartz-glass crucibles with which the absorption band of wave number 2360cm-1 and 2330cm-1 is not accepted in the permeability spectrum measured with the fourier transformation infrared spectrophotometer (FT-IR). Although each of absorption bands of wave number 2360cm-1 in FT-IR and 2330cm-1 shows existence of O=C=O association In the amorphous silica powder from which this invention persons are obtained by the sol gel process The synthetic silica glass powder with which said association considered to originate in the silicon alkoxide (for example, Si4 (OC2H5)) used as the raw material is not checked by [ of a quartz-glass crucible ] using especially for formation of an internal-surface clear layer It traced that it was possible to control more gassing in the internal-surface clear layer or expansion at the time of a silicon single crystal pull-up.

[0017] As for the grain size of synthetic silica glass powder, it is desirable for mean particle diameter to be 150-350 micrometers, and for a maximum grain size to be 500 micrometers or less. If a mean diameter is less than the above-mentioned range, the moldability of a crucible will worsen and the manufacture yield of a crucible will fall. A bubble tends to remain in the side-attachment-wall inner layer of the crucible which will be obtained on the other hand if a mean diameter exceeds the above-mentioned range, and it foams at the time of crystal pulling (expansion), and also becomes the cause of the rate fall of DF. Moreover, if a maximum grain size exceeds the above-mentioned range, the effectiveness of hydrogen processing will no longer be acquired enough similarly.

[0018] Next, the manufacture approach of the synthetic silica glass powder of this invention is explained. The above-mentioned synthetic silica glass powder can obtain the amorphous silica powder manufactured with the sol gel process under the temperature of 800 degrees C thru/or 1300 degrees C by heat-treating hydrogen gas in the ambient atmosphere contained more than 10 volume %.

[0019] Although pure hydrogen gas is sufficient as the hydrogen gas used by this invention, mixed gas is sufficient as it. It can be used if it is hydrogen and silica glass, and gas of non-reactivity as gas for dilution. Rare gas, such as nitrogen gas from points, such as economical efficiency, and gaseous helium, etc. is suitable. As for the concentration of the hydrogen in mixed gas, it is desirable that it is more than 10 volume %. If the depressor effect of gassing is so high that hydrogen concentration is high and hydrogen gas concentration is less than 10 volume %, even if it applies the processing time for a long time, it is hard coming to generate diffusion of the hydrogen to the inside of amorphous silica powder, and gassing depressor effect at the time of the heating at high temperature of this invention can hardly be expected.

[0020] The heating temperature under hydrogen processing in this invention has the desirable range of 800-1300 degrees C. If heating temperature is less than 800 degrees C, the hydrogen gaseous diffusion effectiveness does not occur and the gassing control at the time of heating at high temperature cannot be expected. Moreover, if heating temperature exceeds 1300 degrees C, although a hydrogen spreading effect is expectable, it rises and is not desirable [ a spreading effect / possibility a process not only increases, but that amorphous silica powder carries out heat weld, must perform choke crushing and grain refining in case it uses as an after / hydrogen processing / crucible raw material, and the secondary pollution of amorphous silica powder will occur ]. If amorphous silica powder is crystalized as mentioned above, namely, since it becomes difficult to make the air bubbles on the front face of a crucible which manufactured that synthetic silica glass powder was a cristobalite there be nothing, it is necessary to perform hydrogen processing under the conditions from which amorphous silica powder does not serve as a cristobalite. In the case of the amorphous silica powder by the sol gel process, it is appropriate it to have become clear that it cristobalite-izes with heating of 1600 degrees C and the elevated-temperature long duration of 10 hours or more, and to process a low-temperature short time from this in this invention.

[0021] In order to depend for the hydrogen processing time in this invention on the particle size distribution and heat treatment temperature of processed powder, although it cannot say, it is desirable generally \*\* and to carry out in 10 hours from about 30 minutes. When the particle size distribution of processed powder are small, and when processing temperature is high, short-time processing is enough, and on the other hand, when particle size distribution are large, and when processing temperature is low, the processing time of long duration is required. If a hydrogen spreading effect cannot be expected, foaming at the time of heating at high temperature cannot be pressed down, if heating time is short, and the processing time exceeds 10 hours, the effectiveness of a property improvement is not discovered not only possibility of synthetic silica glass powder crystalizing and transferring to a cristobalite is large, but, and it is not economical.

[0022] The synthetic silica glass powder by which hydrogen processing was carried out by the above-mentioned approach does not have fixing or crushing of particles, either, and particle size distribution hardly differ from processed powder. Moreover, although it was thought that viscosity fell at the time of an elevated temperature when the hydroxyl-group concentration of hydrogen processing powder increased from processing before within 10% and hydroxyl-group concentration generally rose, viscosity was as practically equal as the case where the raw material powder which does not carry out hydrogen processing is used, at the time of the elevated temperature of the quartz-glass crucible which manufactured the reason using said hydrogen processing powder of a not clear thing.

[0023] Since hydrogen processing of the amorphous silica powder of this invention treats inflammable hydrogen gas under an elevated temperature, it is desirable to use the heat treating furnace which can be sealed so that this hydrogen gas may not leak out outside. The heat treating furnace, cyclone (trademark) method furnace, etc. of the fine-particles stowage container which consists of a quartz-glass crucible filled up for example, with processed amorphous silica powder in the heat treating furnace as such equipment, and the equipment of the batch type equipped [ the above-mentioned fine-particles stowage container ] with the charging line network for controlled atmospheres, such as a wrap electric shielding container and hydrogen gas, in order to prevent the secondary pollution out of a furnace further and the continuous system equipped with the same configuration member can be used.

[0024] The equipment of the batch type of drawing 1 is explained as one example of the hydrogen processor which can be used by this invention. One in drawing is a furnace body which has held the whole fine-particles processor of this invention, and the heater 11 for heating is embedded over the perimeter at the furnace wall. Although various heat sources can be used as a heat source, since control is the easiest, electric heat is desirable.



[0025] furnace body 1 lower opening of this invention equipment -- a hearth 2 -- vertical movement -- it is equipped free [ desorption ] by supposing that it is movable. In this hearth 2 center section, the hole 3 is open. It lets this hole 3 pass and the air-supply piping 11 and the exhaust pipe arrangement 12 for supplying nitrogen gas hydrogen gas and if needed are inserted. The quartz-glass plinth 4 is installed on the above-mentioned hearth 2. The hole corresponding to the hole 3 of a hearth 2 is formed also in the quartz-glass plinth, and air-supply-and-exhaust tubing is inserted in it. [ as well as the hole 3 of the center of a hearth ]

[0026] A fine-particles stowage container 5 like the quartz crucible for holding processed amorphous silica powder on this quartz-glass plinth 4 is arranged. This fine-particles stowage container 5 needs to be a high grade in order to hold processed amorphous silica powder and to contact directly, it is desirable to have purity equivalent to the quartz-glass crucible for a silicon single crystal pull-up, and it is more desirable that it is a product made from synthetic quartz.

[0027] The air-supply piping 11 for introducing the gas for processing is densely fitted in in the center of a pars basilaris ossis occipitalis of this fine-particles stowage container 5, and it is desirable to arrange so that a gas inlet may lay underground into amorphous silica powder at least. This reason is that it cannot carry out the hydrogen processing of the amorphous silica powder efficiently and effectively since hydrogen is lighter than other gas only by introducing hydrogen gas into the space in an electric shielding container. As for the upper part of the air-supply piping 11, it is desirable by making an open end crooked caudad to make it processed composition silica glass fine particles not advance. It goes caudad and, as for the piping edge which is carrying out opening, it is desirable to be arranged as much as possible near the pars basilaris ossis occipitalis of the fine-particles stowage container 5 so that raw gas may spread round all the space of a fine-particles stowage container. The electric shielding container 6 is arranged so that the above-mentioned quartz-glass plinth 4 and the quartz crucible 5 may be held. This electric shielding container 6 needs to collaborate with a hearth 2, and it needs to finish that open end with a sufficient precision so that the interior may be kept airtight, so that internal raw gas may not leak out outside from an electric shielding container. Moreover, as an ingredient of the electric shielding container 6, high grade thermal-resistance ingredients, such as quartz glass or a SiC ceramic, are suitable. The hydrogen gas which is introduced from the air-supply piping 11 and flows into synthetic silica glass powder, without carrying out diffusion absorption is discharged by the exhaust pipe arrangement 12 drawn from the inside of an electric shielding container outside, and is processed by combustion etc. out of a system.

[0028] Although the synthetic silica glass powder which carried out hydrogen processing and obtained the amorphous silica powder manufactured with the sol gel process like \*\*\*\* is effective even if it uses it for which a well-known quartz-glass crucible manufacturing method, the manufacture approach of the quartz-glass crucible which carries out arc melting is desirable, supplying to especially container-like mold, fabricating in a crucible configuration, and rotating this mold. The silica glass powder which contains the above-mentioned synthetic silica glass powder as a principal component substantially means what contains crystalline substance silicas, such as other amorphous silica or Xtal, less than [ of the whole / 5.0wt% ], except [ this ] when this synthetic silica glass powder is 100%. furthermore, as the manufacture approach of the quartz-glass crucible of this invention Throw crystalline substance silica powder into container-like mold, and it fabricates in a crucible configuration. After throwing in the synthetic silica glass powder furthermore manufactured by this inside in the amorphous silica powder manufactured with the sol gel process by heat-treating in the ambient atmosphere which contains hydrogen gas more than 10 volume % under the temperature of 800 degrees C thru/or 1300 degrees C and fabricating in the crucible configuration of predetermined thickness, It is more desirable to carry out arc melting, rotating this mold.

[0029] Since the outer layer of a quartz-glass crucible is fabricated with the melting object of crystalline substance silica powder with high viscosity at the time of an elevated temperature according to this manufacture approach, the high deformation resistance as the whole crucible is secured, and moreover, in order to arrange and fuse the synthetic silica glass powder which carried out hydrogen processing and obtained said amorphous silica powder to the internal surface of a quartz-glass crucible at least, as for a quartz-glass crucible, generating of the air bubbles in the inside clear layer at the time of Si crystal pulling is controlled.

[0030]

[Example] First, it has the particle size distribution which were manufactured by the sol gel process marketed and which are shown in Table 1, and the amorphous silica powder whose mean particle diameter is 205 micrometers was prepared. This OH radical concentration was 5 ppm.



[0031]

[Table 1]

粒径範圍	比率 (w t %)
500 $\mu$ m以上	0 w t %
500~300 $\mu$ m	17 w t %
300~212 $\mu$ m	29.9 w t %
212~150 $\mu$ m	25.8 w t %
150~106 $\mu$ m	17.4 w t %
106~75 $\mu$ m	8.9 w t %
75~45 $\mu$ m	0.8 w t %
45 $\mu$ m以下	0.2 w t %

[0032] Hydrogen processing of this processed amorphous silica powder was performed using the equipment of drawing 1. First, it was filled up with the 5kg of the above-mentioned processed amorphous silica powder raw materials, respectively into the fine-particles stowage container 5 which consists of a quartz-glass crucible with an outer diameter of 35.4cm created from synthetic quartz glass. Subsequently, the electric shielding container 6 which consists of a quartz-glass crucible has been arranged, and masking of the internal fine-particles stowage container 5 was carried out. Subsequently, the nitrogen gas installation piping bulb 10 was opened, the air in an electric shielding container was eliminated, and nitrogen gas was made full. When air was eliminated enough, the nitrogen gas installation piping bulb 10 was closed, the hydrogen gas installation piping bulb 9 was opened, and pure hydrogen gas was introduced. The flow rate of hydrogen gas was considered as a part for 0.01m<sup>3</sup>/s. That is, hydrogen concentration in an electric shielding container was made into 100 volume %. Controlling whenever [ furnace temperature ] at 1000 degrees C, hydrogen gas was supplied for 3 hours and hydrogen processing of the amorphous silica powder was carried out. Then, air supply were changed to nitrogen gas, the hydrogen gas which remains in a system was eliminated, temperature was cooled even in ordinary temperature, and the synthetic silica glass powder by which hydrogen processing was carried out was obtained.

[0033] In this way, the hydroxyl-group concentration and mean particle diameter of hydrogen processing composition silica glass powder which were obtained were measured. Consequently, hydroxyl-group concentration was increasing about 3% as compared with unsettled amorphous silica powder. Moreover, mean particle diameter was 213 micrometers and was almost equivalent to the amorphous silica powder before hydrogen processing. Furthermore, the permeability spectrum was measured in FT-IR (resolution: 4cm<sup>-1</sup>, apodization function: Cosine) about said synthetic silica glass powder. The permeability spectrum is shown in drawing 2. The absorption band (peak) of wave number 2360cm<sup>-1</sup> and 2330cm<sup>-1</sup> was not accepted so that clearly from this drawing.

[0034] Subsequently, the quartz-glass crucible was manufactured using the synthetic silica glass powder obtained by the above-mentioned hydrogen processing. First, the high-grade-sized Xtal powder of 220 micrometers of mean diameters was thrown into the container-like rotation mold for the quartz-glass crucibles of ordinary temperature, and the crucible outer wall section was formed. Then, the above-mentioned synthetic silica glass powder was thrown into the interior of this crucible outer wall section, and the crucible inner layer section was formed. The thickness of each layer made the outer wall section 70% of the whole crucible wall, and it formed the remainder so that it might become the inner layer section. In this way, making it rotate succeedingly, the rotation mold for crucibles which deposited silica fine particles was decompressed from the mold outside, performed melting of fine particles inside by arc discharge, and created the quartz-glass crucible whose outer diameter is 45.7cm. Air bubbles were hardly seen but the inner layer section of the obtained quartz-glass crucible was carrying out the smooth front face. (Example 1)

[0035] Synthetic silica glass powder was obtained like the above-mentioned example except having performed the above-mentioned hydrogen processing in the mixed gas of the hydrogen which made hydrogen concentration one volume %, and nitrogen for the comparison. The permeability spectrum was measured by FT-IR on the above-mentioned example 1 and these conditions about this. The permeability spectrum is shown in drawing 3. Although the absorption band (peak) of wave number 2330cm<sup>-1</sup> was not accepted so that clearly from this drawing, the absorption band (peak) of wave number 2360cm<sup>-1</sup> was accepted. Moreover, the quartz-glass crucible was manufactured like the above-mentioned example 1 except having used this synthetic silica glass. The appearance of the obtained quartz-glass crucible was almost equivalent to the above-mentioned

example 1. (Example 1 of a comparison)

[0036] Moreover, the permeability spectrum was measured by FT-IR on the above-mentioned example 1 and these conditions about the amorphous silica manufactured with the sol gel process which does not carry out hydrogen processing for a comparison. The permeability spectrum is shown in drawing 4. The absorption band (peak) of wave number 2360cm-1 and 2330cm-1 was accepted by all so that clearly from this drawing.

Moreover, the quartz-glass crucible was manufactured like the example 1 except having used the amorphous silica (synthetic silica glass) manufactured with this sol gel process. The appearance of the obtained quartz-glass crucible was almost equivalent to the above-mentioned example 1. (Conventional example)

[0037] Using the quartz-glass crucible of the above-mentioned example 1, the example 1 of a comparison, and the conventional example, about 50kg polish recon was fused under about 1333Pa reduced pressure and about 1450-degree-C environment, and the silicon single crystal was raised. The rates of single-crystal-izing in the obtained silicon single crystal ingot are 98%, 87%, and 85% respectively, and the predominance of this invention example 1 was checked. When each quartz-glass crucible which the silicon single crystal pull-up activity ended was observed, generating of air bubbles was not accepted in the inner layer section (clear layer), and, as for the crucible of an example 1, the smooth front face was almost maintained. On the other hand, in the crucible of the conventional example, the big irregularity to which the part in which much abbreviation phi 1mm gassing was accepted, and the bubble was wide opened in part by the internal surface exists in a layer was observed. Moreover, in the crucible of the example 1 of a comparison, abbreviation phi 0.5mm gassing was accepted in the layer, and the comparatively big irregularity accompanying bulging of air bubbles was observed by the internal surface.

[0038]

[Effect of the Invention] According to the quartz-glass crucible using the synthetic silica glass of this invention, in case it is used for a silicon single crystal pull-up, there are no generating and expansion of air bubbles in a crucible internal surface, and a smooth internal surface is maintained, and it has the effectiveness that the quartz-glass crucible which, as a result, has a high rate of single-crystal-izing is realizable.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-261353

(P2001-261353A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	D 4 G 0 1 4
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	H 4 G 0 7 2
			E

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 11 頁)

(21)出願番号	特願2000-76101(P2000-76101)	(71)出願人	000221122 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿七丁目5番25号
(22)出願日	平成12年3月17日(2000.3.17)	(72)発明者	宮尾 敦朗 山形県西置賜郡小国町大字小国町378 東 芝セラミックス株式会社内
		(72)発明者	前田 功 山形県西置賜郡小国町大字小国町378 東 芝セラミックス株式会社内
		(74)代理人	100088487 弁理士 松山 允之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 石英ガラスルツボ用合成シリカガラス粉及びその製造方法、並びに合成シリカガラス粉を用いた石英ガラスルツボの製造方法

(57)【要約】

【課題】 高純度を維持しつつ、高温加熱時における石英ガラスルツボ内層の気泡発生を抑止し、シリコン単結晶の結晶化率（DF率）を向上させる合成石英ガラスルツボを実現する。

【解決手段】 ソルゲル法により製造された非晶質シリカ粉を水素雰囲気中で800～1300℃に加熱することにより、シリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボ用として最適な合成シリカガラス粉を製造する。また、得られる合成シリカガラス粉は、アーク溶融法により石英ガラスルツボに成型され、高いDF率の石英ガラスルツボが得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉であって、フーリエ変換式赤外分光光度計で測定した透過率スペクトルにおいて、波数 $2360\text{ cm}^{-1}$ 及び $2330\text{ cm}^{-1}$ での吸収帯が認められないことを特徴とする石英ガラスルツボ用合成シリカガラス粉。

【請求項2】平均粒径が $150\sim350\text{ }\mu\text{m}$ であってかつ最大粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の石英ガラスルツボ用合成シリカガラス粉。

【請求項3】ゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を $800$ 乃至 $1300^\circ\text{C}$ の温度下で水素ガスを $10$ 容積%以上含有する雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする石英ガラスルツボ用合成シリカガラス粉の製造方法。

【請求項4】上記合成シリカガラス粉を得るための熱処理温度とこの処理時間を上記合成シリカガラス粉が結晶化されない範囲に設定されていることを特徴とする請求項3に記載の石英ガラスルツボ用合成シリカガラス粉の製造方法。

【請求項5】ゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を $800^\circ\text{C}$ ないし $1300^\circ\text{C}$ の温度下で、水素ガスを $10$ 容積%以上含有する雰囲気中で熱処理を行って製造された合成シリカガラス粉を実質的に主成分として含む合成シリカガラス粉を、容器状モールドに投入してルツボ形状に成形し、該モールドを回転させながらアーク溶融することを特徴とする石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項6】結晶質シリカ粉を容器状モールドに投入してルツボ形状に成形し、さらにこの内側にゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を $800^\circ\text{C}$ 乃至 $1300^\circ\text{C}$ の温度下で水素ガスを $10$ 容積%以上含有する雰囲気中で熱処理を行って製造された合成シリカガラス粉を投入して所定肉厚のルツボ形状に成形した後、該モールドを回転させながらアーク溶融することを特徴とする石英ガラスルツボの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、シリコン単結晶引上げの際に使用される石英ガラスルツボ用の合成シリカガラス粉及びその製造方法に関するものであり、さらには前記合成シリカガラス粉を用いた石英ガラスルツボの製造方法に関するものであり、特にルツボ内面の高温時の気泡発生を抑止し、製造されるシリコン単結晶の単結晶化率（DF率）を改善することのできるシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来シリコン単結晶は、チョクラルスキー法（CZ法）と呼ばれる方法で製造されている。CZ法とは、石英ガラスで製造されたルツボ中でポリシリコンを溶融し、このシリコン融液にシリコン単結晶の種結晶を浸漬し、ルツボを回転させながら種結晶を徐々に引

上げ、シリコン単結晶を種結晶を核として成長させて単結晶を製造する方法である。この方法において、製造されるシリコン単結晶が高純度であることはもちろん重要な要素であるが、同時に、このシリコン単結晶から製造されるシリコンウェハの製造歩留まりは、DF率によって直接左右されるため、DF率向上が大きな課題となっている。CZ法におけるこれらの要求に基づき、CZ法における重要な部材である石英ガラスルツボに対しても高純度化及びDF率改善のための特性の向上が強く要望されている。

【0003】通常、石英ガラスルツボは、アーク溶融法と呼ばれる方法で製造されている。この方法は、高純度石英粉をルツボの型に充填し、アーク放電によって石英粉を高温に加熱し、溶融してルツボを製造する方法である。こうして製造されるルツボは、ルツボの内壁面が比較的平滑に溶融され気泡もほとんどなく透明な層となっている一方、ルツボ壁の外壁面に近い部分には、比較的多数の気泡が残存している。

【0004】そして、このようなルツボをシリコン単結晶引上げに使用した場合、ルツボ内壁面の一部がシリコン単結晶引上げ工程中にシリコン融液に溶解するため、ルツボ内表面に不純物が存在する場合にはシリコン融液中に拡散してしまいシリコン単結晶の汚染、あるいは結晶欠陥発生の原因ともなる。また、同様に製造当初透明であった石英ガラスルツボの内壁面に近い部分に高温加熱時に気泡が発生し、これが単結晶引上げ作業中に成長して破裂しあるいはルツボを膨張させ、このルツボを使用したシリコン単結晶引上げ工程でシリコン単結晶のDF率を低下させる要因となると考えられている。この様な状況の中で、石英ガラスルツボの高純度化及びDF率の向上のための各種の改良が行われている。

【0005】その一例として特許第2863554号の技術がある。これは、石英ガラスルツボ外壁部の内側に合成二酸化ケイ素内張の内側ライニング層を形成し、二層化した石英ガラスルツボに関するものである。この技術は、従来、公知の四塩化ケイ素の分解生成物である合成石英内側ライニング層を有するルツボにおいて、残留する分解生成物に起因するルツボ使用中の発泡を防止するためにシリコンジアルコキシドを加水分解して内側ライニング層とするものである。この方法によれば、内側ライニング層として平滑、緻密で高温使用に耐える石英ガラスルツボが得られる。しかしながら、最近のより高度なDF率改善の要求に対して十分応えることができなかった。

【0006】また、石英ガラスルツボを高純度化するために、合成石英の粒子をルツボ原料として用いる試みがなされている（特開平4-154613号公報参照）。例えば、四塩化珪素を加水分解して製造した非晶質合成石英をルツボ原料として用いることが知られているが、非晶質合成石英は水酸基を多量に含有しているため、こ

10

20

30

40

50

れて製造されたルツボはシリコン融液との接触の際の機械的強度が不十分であるという問題があった。そこで、高温時の機械的強度低下の原因となっている石英ガラス中の水酸基を除去するために、非晶質合成シリカをクリストバライト化して、嵩密度の向上と高純度化を図ることも行われている。しかしながら、この方法では、クリストバライト化する際に相転移促進剤を用いるが、これを後工程で除去することは困難であり製造工程の効率低下の原因となる（特開平4-154613号公報参照）。

また、上記クリストバライト粉を前記二層ルツボの内層に用いることも考えられるが、このクリストバライト粉を内層に用いた場合、内層が高嵩密度で高純度なルツボが得られるが、石英ガラスルツボを減圧下におけるCZに用いた場合において、その内層部での気泡の発生、あるいは、膨張によってDF率を低下させてしまうといった不具合が解消されず、また、本発明者らの実験では、クリストバライト粉を用いた場合にはルツボの製造段階において、特に、内表面の気泡を実質的に皆無とすることができなかった。

【0007】また、石英ガラスルツボを高純度化するために、ゾルゲル法により製造した石英ガラス粉を原料として用いることが知られている（特許第2684449号参照）。ところで、このゾルゲル法により製造した石英ガラス粉は高純度化が容易であり、アーク溶融法によるルツボ成形性が良好であるが、減圧下におけるシリコン単結晶引上げ時にルツボ壁面に膨張や変形が生じるため、問題となっている。そこで従来、上記ルツボ壁面の気泡を減少させるための各種製造方法の改良が試みられており、その一つとして、石英ガラスルツボを製造するにあたって通気性のある型を用い、型中で石英粒子を溶融する際に、溶融工程前半に通気性型を介して減圧して内面側に透明石英ガラス層を形成し、溶融工程後半に減圧を停止ないし弱めることで外面側に気泡層を有する石英ガラス層を形成する方法が知られている。上記減圧法で内面側に合成粉を用いて製造された合成石英ガラスルツボは合成層が透明層として形成される。この方法によれば、ルツボ内面の気泡は見かけ上減少するが、これらをシリコン単結晶の引上げに用いた場合、引上げ前に透明であった内面合成透明層中に高温加熱による気泡が発生する場合があります、最近の高度なDF率向上の要求には応じきれない問題があった。

【0008】更に、石英ガラスルツボの高温加熱時の気泡を減少させるために、石英ガラスルツボ製造の際のアーク溶融時に水素ガス雰囲気にする技術が知られている（特許第2559604号参照）。しかしながら、この技術を上記二層構造を有する内張り合成石英ガラスルツボに用いた場合には、ルツボの内層の水酸基濃度が高くなってしまい、CZ中の溶損量が多くなってしまい、耐用寿命が短くなってしまったり、ルツボの変形が大きくなり、結果、充分なDF率が得られないのが現状であ

た。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、石英ガラスルツボに関する従来技術の上記問題点を鑑みてなされたものであり、石英ガラスルツボの純度を維持しつつ、高温時の石英ガラスルツボ内層の気泡発生及び膨張を抑止しDF率の向上を図られた石英ガラスルツボを提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記本発明の課題を解決するために、本発明者は種々検討した結果、非晶質シリカ粉を水素ガスで処理した合成シリカガラス粉を用いることにより上記課題が達成できることに着目してなされたものである。

【0011】すなわち、第1の本発明は、ゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉であって、フーリエ変換式赤外分光光度計で測定した透過率スペクトルにおいて、波数2360 $\text{cm}^{-1}$ 及び2330 $\text{cm}^{-1}$ での吸収帯が認められないことを特徴とする石英ガラスルツボ用合成シリカガラス粉であり、特に平均粒径が150~350 $\mu\text{m}$ であってかつ最大粒径が500 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするものである。

【0012】また、第2の本発明は、ゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を800乃至1300 $^{\circ}\text{C}$ の温度下で水素ガスを10容積%以上含有する雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする石英ガラスルツボ用合成シリカガラス粉の製造方法であり、また特に、上記合成シリカガラス粉を得るための熱処理温度とこの処理時間を上記合成シリカガラス粉が結晶化されない範囲に設定されていることを特徴とするものである。

【0013】さらに第3の本発明は、ゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を800 $^{\circ}\text{C}$ ないし1300 $^{\circ}\text{C}$ の温度下で、水素ガスを10容積%以上含有する雰囲気中で熱処理を行って製造された合成シリカガラス粉を実質的に主成分として含む合成シリカガラス粉を容器状モールドに投入してルツボ形状に成形し、該モールドを回転させながらアーク溶融することを特徴とする石英ガラスルツボの製造方法である。

【0014】また、第4の本発明は、結晶質シリカ粉を容器状モールドに投入してルツボ形状に成形し、さらにこの内側にゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を800 $^{\circ}\text{C}$ 乃至1300 $^{\circ}\text{C}$ の温度下で水素ガスを10容積%以上含有する雰囲気中で熱処理を行って製造された合成シリカガラス粉を投入して所定肉厚のルツボ形状に成形した後、該モールドを回転させながらアーク溶融することを特徴とする石英ガラスルツボの製造方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は上記したように、ゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を充填した熱処理炉内に水素ガスを流入させて熱処理を行なうことにより、こ

の水素処理合成シリカガラス粉を用いて製造するルツボのDF率を改善するものであるが、以下、このような本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0016】本発明では合成シリカガラス粉原料としてゾルゲル法による非晶質シリカ粉を用いている。合成による非晶質シリカ粉の製造方法としては、ゾルゲル法以外にも水熱合成法、酸水素炎合成法、無塩素合成法などがあるが、製造の容易性、製品の純度、経済性などの点でゾルゲル法が最も適している。また、本発明では、上記非晶質シリカ粉であって、フーリエ変換式赤外分光光度計 (FT-IR) で測定した透過率スペクトルにおいて、波数  $2360\text{ cm}^{-1}$  及び  $2330\text{ cm}^{-1}$  での吸収帯が認められない石英ガラスルツボ用合成シリカ粉であることを特徴とするものである。FT-IRにおける波数  $2360\text{ cm}^{-1}$  及び  $2330\text{ cm}^{-1}$  での吸収帯はいずれも、 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  結合の存在を示すものであるが、本発明者らは、ゾルゲル法によって得られる非晶質シリカ粉において、その原料となるシリコンアルコキシド (例えば、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) に起因すると思われる前記結合が確認されない合成シリカガラス粉を石英ガラスルツボの特に内表面透明層の形成に用いることによって、シリコン単結晶引上げ時にその内表面透明層での気泡発生あるいは膨張をより抑制することが可能であることを突き止めた。

【0017】合成シリカガラス粉の粒度は、平均粒径が  $150\sim350\mu\text{m}$  であって、最大粒径が  $500\mu\text{m}$  以下であることが望ましい。平均粒径が上記範囲を下回ると、ルツボの成形性が悪くなり、ルツボの製造歩留まりが低下する。一方、平均粒径が上記範囲を上回ると得られるルツボの側壁内層に泡が残りがやすく、また、単結晶引上げ時に発泡 (膨張) してDF率低下の原因ともなる。また、最大粒径が、上記範囲を上回ると、同様に水素処理の効果が十分得られなくなる。

【0018】次に本発明の合成シリカガラス粉の製造方法について説明する。上記合成シリカガラス粉は、ゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を  $800^\circ\text{C}$  乃至  $1300^\circ\text{C}$  の温度下で水素ガスを  $10$  容積%以上含有する雰囲気中で熱処理を行うことによって得ることができる。

【0019】本発明で使用する水素ガスは、純粋な水素ガスでもよいが、混合ガスでもよい。希釈用ガスとしては水素及びシリカガラスと非反応性のガスであれば使用することができる。経済性などの点から、窒素ガス、ヘリウムガスなどの希ガスなどが適当である。混合ガス中の水素の濃度は  $10$  容積%以上であることが望ましい。水素濃度が高いほど気泡発生の抑制効果が高く、水素ガス濃度が  $10$  容積%を下回ると、処理時間を長時間かけてもほとんど非晶質シリカ粉中への水素の拡散が発生しにくくなり、本発明の高温加熱時の気泡発生抑制効果を期待できない。

【0020】本発明における水素処理中の加熱温度は、

$800\sim1300^\circ\text{C}$  の範囲が望ましい。加熱温度が  $800^\circ\text{C}$  を下回ると、水素ガス拡散効果が発生せず、高温加熱時の気泡発生抑制が期待できない。また、加熱温度が  $1300^\circ\text{C}$  を上回ると、水素拡散効果は期待できるが、非晶質シリカ粉が熱融着してしまい、水素処理後ルツボ原料として用いる際に再粉碎及び粒度調整を行わなければならない、工程が増えるばかりでなく、非晶質シリカ粉の二次汚染が発生する可能性が高まり好ましくない。上述したように、非晶質シリカ粉は結晶化すると、すなわち、合成シリカガラス粉がクリストバライトであると製造したルツボ表面の気泡を皆無とすることは困難となるため、非晶質シリカ粉がクリストバライトとならない条件下で水素処理を行う必要がある。ゾルゲル法による非晶質シリカ粉の場合、 $1600^\circ\text{C}$ 、 $10$  時間以上の高温長時間の加熱によりクリストバライト化することが判明しており、本発明では、これより低温短時間の処理を行うことが適切である。

【0021】本発明における水素処理時間は、被処理粉の粒度分布及び熱処理温度に依存するため一概には、言えないが、約  $30$  分から  $10$  時間の範囲で行うことが望ましい。被処理粉の粒度分布が小さい場合及び処理温度が高い場合には短時間の処理で十分であり、一方、粒度分布が大きい場合及び処理温度が低い場合には長時間の処理時間を要する。加熱時間が短いと、水素拡散効果が期待できず高温加熱時の発泡を押さえることができないし、また処理時間が  $10$  時間を超えると、合成シリカガラス粉が結晶化してクリストバライトに転移してしまう可能性が大きいばかりでなく、特性改善の効果が発現せず、経済的ではない。

【0022】上記方法により水素処理された合成シリカガラス粉は、粒子同士の固着や破砕もなく粒度分布は被処理粉とほとんど異ならない。また、水素処理粉の水酸基濃度は処理前より  $10\%$  以内で増加し、一般的には水酸基濃度が上昇すれば高温時粘度が低下すると考えられるが、理由は明確でないものの前記水素処理粉を用いて製造した石英ガラスルツボの高温時粘度は水素処理しない原料粉を用いた場合と大差ないものであった。

【0023】本発明の非晶質シリカ粉の水素処理は、可燃性の水素ガスを高温で扱うことから、この水素ガスが外部に漏出しないように密閉可能な熱処理炉を用いるのが好ましい。このような装置としては、熱処理炉内に例えば被処理非晶質シリカ粉を充填した石英ガラスルツボからなる粉体収納容器と、更に炉内からの二次汚染を防ぐため上記粉体収納容器を覆う遮蔽容器と水素ガス等の雰囲気ガスを供給配管系統を備えたバッチ式の装置や、同様の構成部材を備えた連続式の熱処理炉・サイクロン (登録商標) 方式炉などを使用することができる。

【0024】本発明で用いることのできる水素処理装置の1例として、図1のバッチ式の装置について説明する。図中1は、本発明の粉体処理装置全体を収容してい

る炉体であり、その炉壁には、全周にわたって加熱用のヒータ11が埋め込まれている。熱源としては各種熱源を用いることができるが、電熱がもっとも制御が容易であるため望ましい。

【0025】本発明装置の炉体1下部開口部には炉床2が上下動可動とすることにより脱着自在に備え付けられている。該炉床2中央部には、孔3が開いている。この孔3を通して、水素ガス、及び必要に応じ窒素ガスを供給するための給気配管11と排気配管12が挿設されている。上記炉床2上には石英ガラス台座4が設置されてい

る。石英ガラス台座にも炉床2の孔3に対応する孔が形成されており、炉床中央の孔3と同様に給排気管が挿通されている。

【0026】該石英ガラス台座4上には、被処理非晶質シリカ粉を収容するための石英ルツボのような粉体収納容器5が配置されている。この粉体収納容器5は、被処理非晶質シリカ粉が収容され直接接触するため高純度であることが必要で、シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボと同等の純度を有することが望ましく、合成石英製であることがより望ましい。

【0027】該粉体収納容器5の底部中央には処理用ガスを導入するための給気配管11が密に嵌装されており、少なくともガス導入口が非晶質シリカ粉中に埋設するように配置することが好ましい。この理由は、単に遮蔽容器内空間に水素ガスを導入しただけでは、水素が他のガスよりも軽いために、非晶質シリカ粉が効率よくかつ効果的に水素処理できないからである。給気配管11の上部は、開口端部を下方に屈曲させることによって、被処理合成シリカガラス粉体が進入しないようにすることが望ましい。処理ガスが粉体収納容器のすべての空間に行き渡るよう、下方に向かって開口している配管端部は、可能な限り粉体収納容器5の底部近くに配置されることが望ましい。上記石英ガラス台座4、及び石英ルツボ5を収容するように遮蔽容器6が配置される。この遮蔽容器6は、内部の処理ガスが遮蔽容器から外部に漏出しないように、その開口端部は炉床2と協働して内部を気密に保つように精度よく仕上げる必要がある。また、遮蔽容器6の材料としては、石英ガラスあるいはSiC、セラミック等の高純度耐熱性材料が適している。給気配管11から導入され、合成シリカガラス粉に拡散吸収されずに流出する水素ガスは、遮蔽容器内から外部に導出される排気配管12によって排出され、系外で燃焼等により処理される。

【0028】上述の如くゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を水素処理して得た合成シリカガラス粉は、公知のいずれの石英ガラスルツボ製造法に使用しても有効であるが、特に容器状モールドに投入してルツボ形状に成形し、該モールドを回転させながらアーク溶融する石英ガラスルツボの製造方法が好ましい。上記合成シリカガラス粉を実質的に主成分として含むシリカガラス粉と

は、この合成シリカガラス粉が100%の場合、及びこれ以外に、その他の非晶質シリカあるいは、水晶などの結晶質シリカを全体の5.0wt%以下で含有するものを意味する。さらに、本発明の石英ガラスルツボの製造方法としては、結晶質シリカ粉を容器状モールドに投入してルツボ形状に成形し、さらにこの内側にゾルゲル法で製造された非晶質シリカ粉を800℃乃至1300℃の温度下で水素ガスを10容積%以上含有する雰囲気中で熱処理を行って製造された合成シリカガラス粉を投入して所定肉厚のルツボ形状に成形した後、該モールドを回転させながらアーク溶融することがより好ましい。

【0029】この製造方法によれば石英ガラスルツボの外層が高温度時粘度が高い結晶質シリカ粉の溶融体により成形されるため、ルツボの全体としての高い耐変形性が確保され、しかも、少なくとも石英ガラスルツボの内表面に前記非晶質シリカ粉を水素処理して得た合成シリカガラス粉を配し溶融するため、石英ガラスルツボはSi単結晶引上げ時の内面透明層中の気泡の発生が抑制される。

#### 20 【0030】

【実施例】まず、市販されているゾルゲル法により製造された、表1に示す粒度分布を有し平均粒径が205 $\mu$ mである非晶質シリカ粉を用意した。このOH基濃度は、5ppmであった。

#### 【0031】

【表1】

粒径範囲	比率 (wt%)
500 $\mu$ m以上	0wt%
500~300 $\mu$ m	17wt%
300~212 $\mu$ m	29.9wt%
212~150 $\mu$ m	25.8wt%
150~106 $\mu$ m	17.4wt%
106~75 $\mu$ m	8.9wt%
75~45 $\mu$ m	0.8wt%
45 $\mu$ m以下	0.2wt%

【0032】この被処理非晶質シリカ粉の水素処理を図1の装置を用いて行った。まず、上記被処理非晶質シリカ粉原料を、合成石英ガラスから作成された外径35.4cmの石英ガラスルツボからなる粉体収納容器5中に、それぞれ5kg充填した。次いで、石英ガラスルツボからなる遮蔽容器6を配置して、内部粉体収納容器5を掩蔽した。次いで、窒素ガス導入配管バルブ10を開き、遮蔽容器内の空気を排除して窒素ガスを充填させた。十分空気が排除されたら、窒素ガス導入配管バルブ10を閉じ、水素ガス導入配管バルブ9を開き、純水素ガスを導入した。水素ガスの流量は、0.01m<sup>3</sup>/分とした。すなわち遮蔽容器内における水素濃度を100容積%とした。炉内温度を1000℃に制御しながら、3時間水素ガスを供給して非晶質シリカ粉を水素処理し



た。その後、給気を窒素ガスに切り替え、系中に残存している水素ガスを排除して温度を常温にまで冷却し、水素処理された合成シリカガラス粉を得た。

【0033】こうして得られた水素処理合成シリカガラス粉の水酸基濃度及び平均粒径を測定した。その結果、水酸基濃度は未処理の非晶質シリカ粉と比較して約3%増加していた。また、平均粒径は $213\mu\text{m}$ であり、水素処理前の非晶質シリカ粉とはほぼ同等のものであった。さらに、前記合成シリカガラス粉について、FT-IR (分解能： $4\text{cm}^{-1}$ 、アポダイゼーション関数：Cosine)にてその透過率スペクトルを測定した。その透過率スペクトルを図2に示す。この図から明らかなように、波数 $2360\text{cm}^{-1}$ 及び $2330\text{cm}^{-1}$ での吸収帯(ピーク)は認められなかった。

【0034】次いで、上記水素処理によって得られた合成シリカガラス粉を用いて、石英ガラスルツボを製造した。まず、平均粒径 $220\mu\text{m}$ の高純度化した水晶粉を常温の石英ガラスルツボ用の容器状回転モールドに投入し、ルツボ外壁部を形成した。その後、上記合成シリカガラス粉を該ルツボ外壁部の内部に投入し、ルツボ内層部を形成した。それぞれの層の厚さは、外壁部をルツボ壁部全体の70%とし、残部を内層部となるように形成した。こうしてシリカ粉体を堆積したルツボ用回転モールドは引き続き回転させながら、モールド外部から減圧し、内部にアーク放電によって粉体の熔融を行い、外径が $45.7\text{cm}$ の石英ガラスルツボを作成した。得られた石英ガラスルツボの内層部は気泡がほとんどみられず、平滑な表面をしていた。(実施例1)

【0035】比較のため、上記水素処理を水素濃度を1容積%とした水素及び窒素の混合ガスにて行った以外は、上記実施例と同様にして合成シリカガラス粉を得た。これについて上記実施例1と同条件で、FT-IRにてその透過率スペクトルを測定した。その透過率スペクトルを図3に示す。この図から明らかなように、波数 $2330\text{cm}^{-1}$ での吸収帯(ピーク)は認められなかったものの、波数 $2360\text{cm}^{-1}$ での吸収帯(ピーク)が認められた。また、この合成シリカガラスを用いたこと以外は上記実施例1と同様にして、石英ガラスルツボを製造した。得られた石英ガラスルツボの外観は上記実施例1とはほぼ同等だった。(比較例1)

【0036】また比較のため水素処理しないゾルゲル法で製造された非晶質シリカについて上記実施例1と同条件でFT-IRによりその透過率スペクトルを測定した。その透過率スペクトルを図4に示す。この図から明

らかなように、波数 $2360\text{cm}^{-1}$ 及び $2330\text{cm}^{-1}$ での吸収帯(ピーク)が何れでも認められた。また、このゾルゲル法で製造された非晶質シリカ(合成シリカガラス)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、石英ガラスルツボを製造した。得られた石英ガラスルツボの外観は上記実施例1とはほぼ同等であった。(従来例)

【0037】上記実施例1、比較例1及び従来例の石英ガラスルツボを用いて、約 $50\text{kg}$ のポリシリコンを約 $1333\text{Pa}$ の減圧、約 $1450^\circ\text{C}$ 環境下にて熔融シリコン単結晶の引上げを行った。得られたシリコン単結晶インゴットにおける単結晶化率は各々98%、87%、及び85%であり、本発明実施例1の優位性が確認された。シリコン単結晶引上げ作業が終了したそれぞれの石英ガラスルツボを観察したところ、実施例1のルツボは、その内層部(透明層)に気泡の発生は認められず、また平滑な表面がほとんど維持されたものであった。一方、従来例のルツボでは、その内層部には、約 $\phi 1\text{mm}$ の気泡発生が多数認められ、また内表面には、一部泡が開放された部分が存在する大きな凹凸が観察された。また、比較例1のルツボでは、その内層部に約 $\phi 0.5\text{mm}$ の気泡発生が認められ、内表面には気泡の膨れに伴う比較的大きな凹凸が観察された。

【0038】

【発明の効果】本発明の合成シリカガラスを用いた石英ガラスルツボによれば、シリコン単結晶引上げに使用する際、ルツボ内表面における気泡の発生や膨張がなく、また平滑な内表面を維持し、その結果高い単結晶化率を有する石英ガラスルツボを実現することができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で用いる合成石英ガラス粉末を処理するためのバッチ式装置の概略図である。

【図2】 本発明実施例で得た水素処理合成シリカガラス粉のFT-IR透過率スペクトル図である。

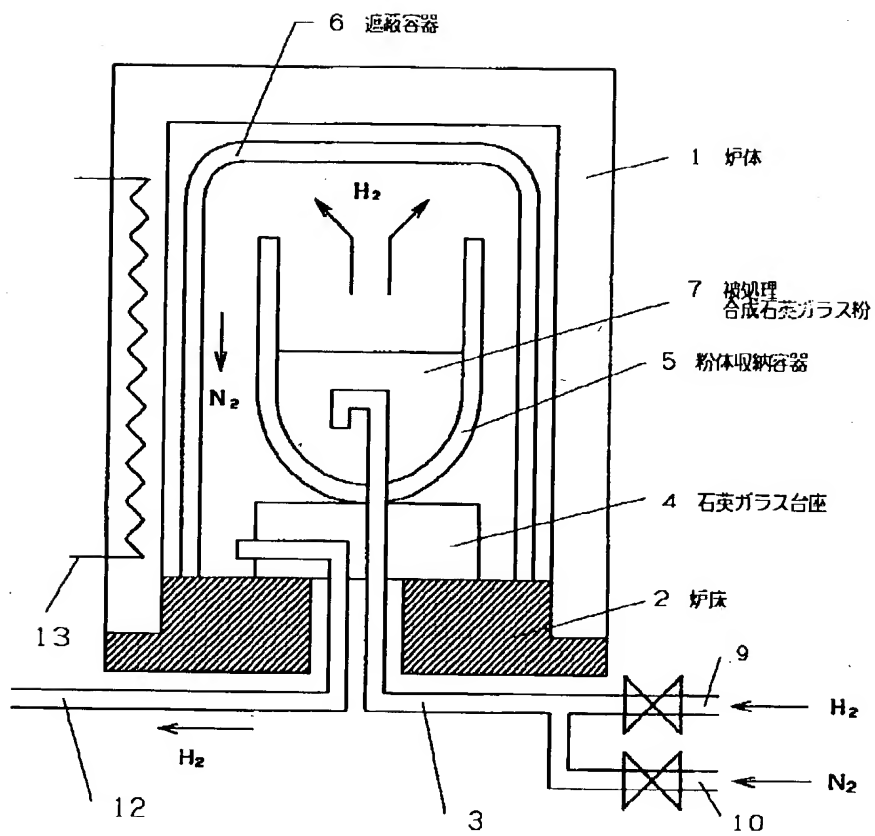
【図3】 比較例によって得た合成シリカガラス粉のFT-IR透過率スペクトル図である。

【図4】 ゾルゲル法によって得た非晶質シリカ粉のFT-IR透過率スペクトル図である。

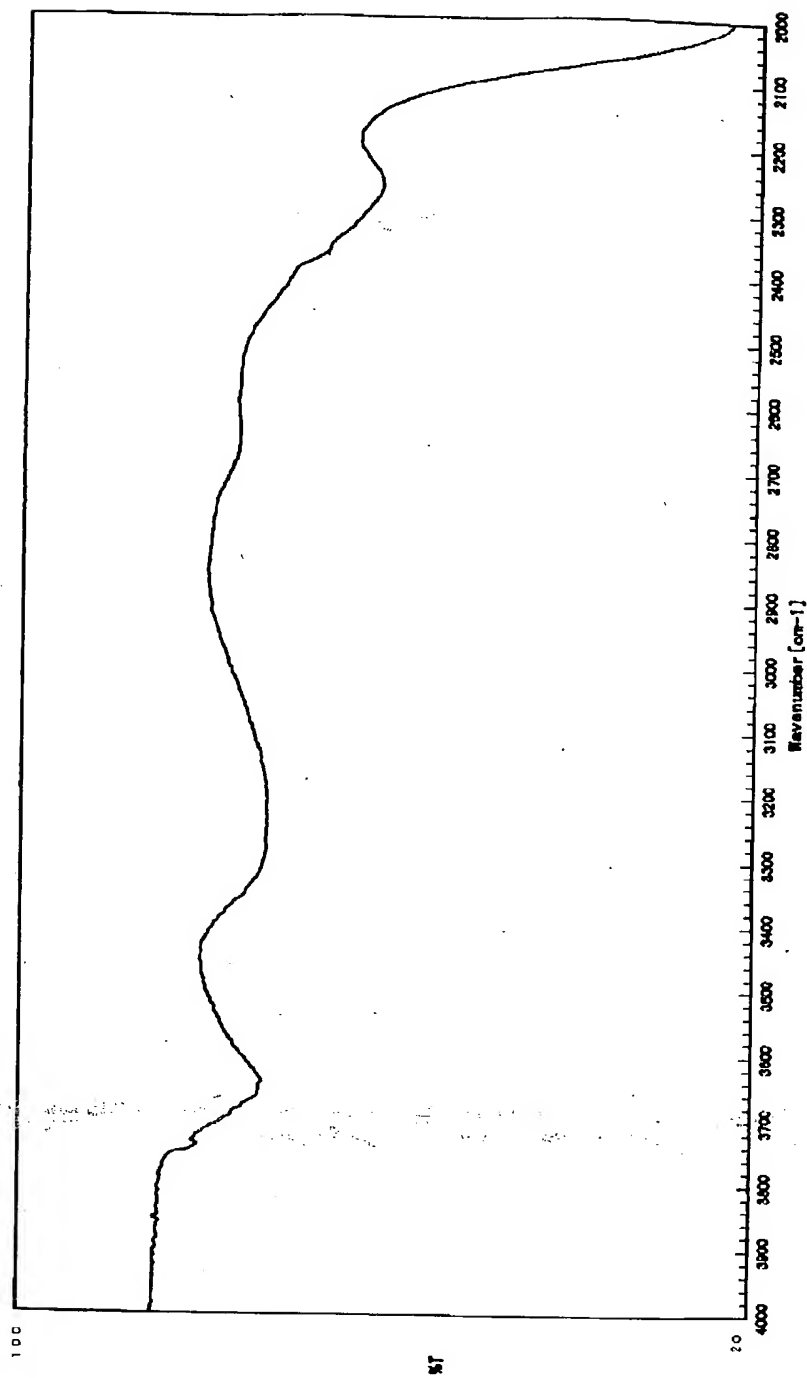
40 【符号の説明】

- |           |               |
|-----------|---------------|
| 1 炉体      | 2 炉床          |
| 4 石英ガラス台座 | 5 粉体収納容器      |
| 6 遮蔽容器    | 7 被処理合成石英ガラス粉 |
| 11 給気配管   | 12 排気配管       |

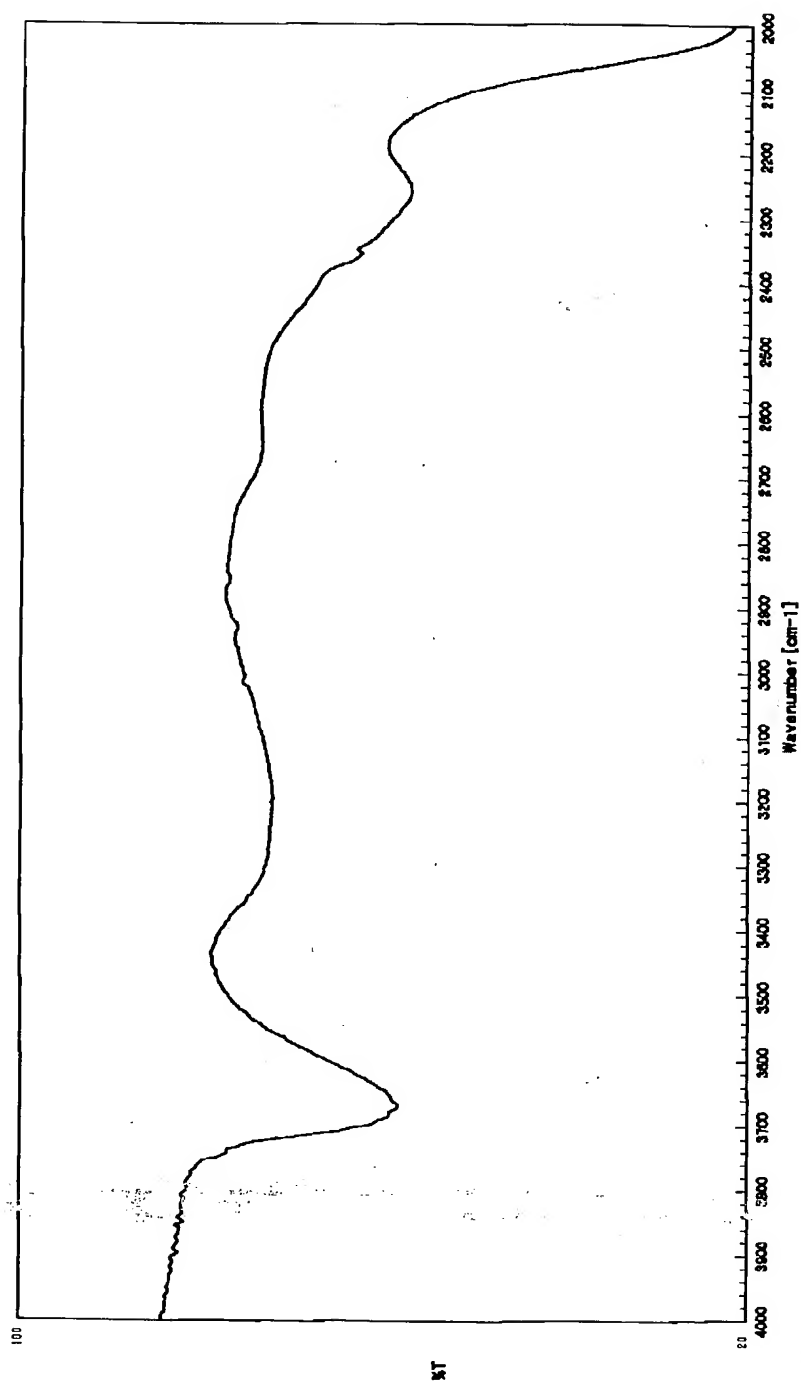
【図1】



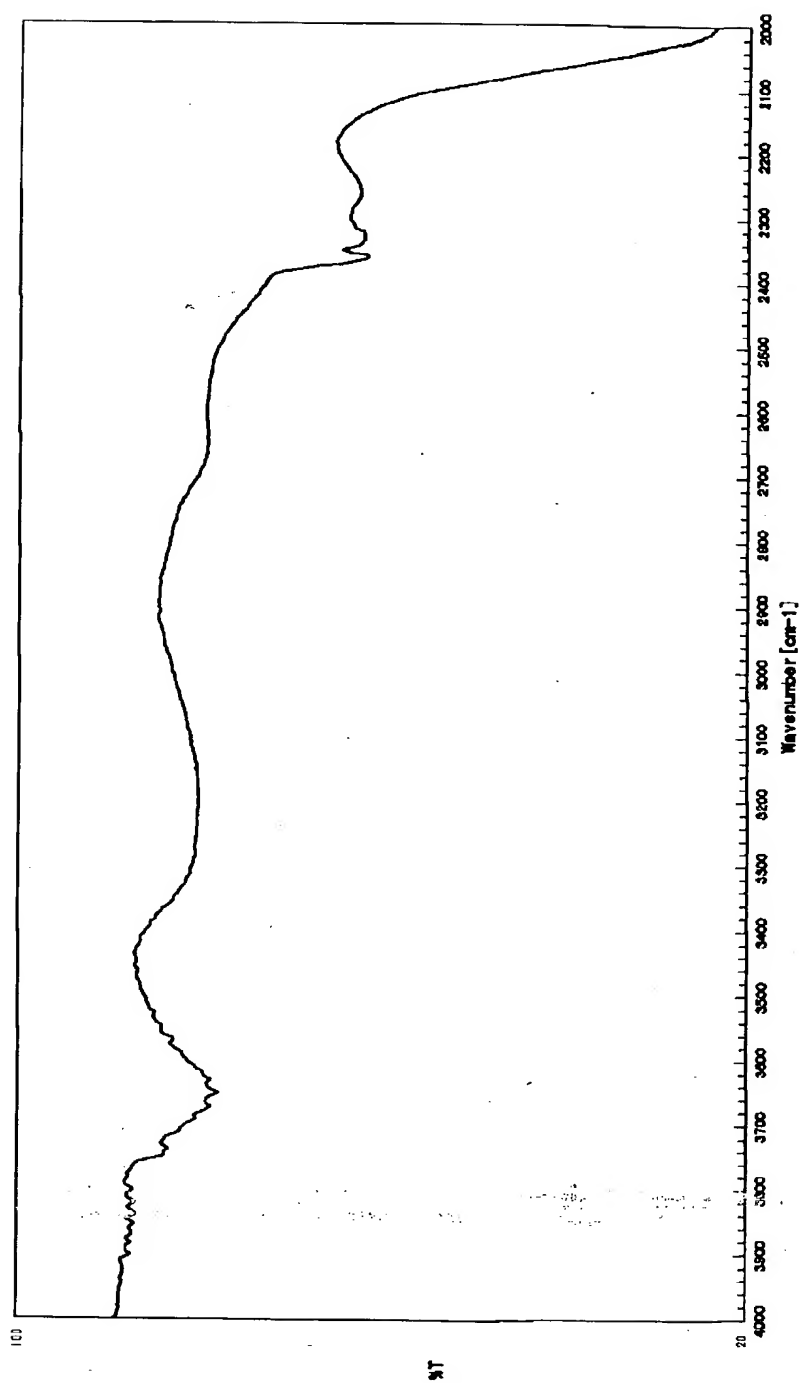
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 浩之

山形県西置賜郡小国町大字小国町378 東  
芝セラミックス株式会社内

(72)発明者 木村 総樹

山形県西置賜郡小国町大字小国町378 東  
芝セラミックス株式会社内

Fターム(参考) 4G014 AH08

4G072 AA25 BB05 BB13 DD02 GG03

HH16 JJ01 LL01 MM36 RR11

TT01 TT30 UU01